

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270749

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int. Cl.⁶H 0 1 L 33/00
21/203
21/363

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00
21/203
21/363A
M

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-72003

(22) 出願日

平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 336020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 川崎 雅司

神奈川県横浜市港南区日野6-11-7-303

(72) 発明者 鯉沼 秀臣

東京都杉並区荻窪3-47-8

(72) 発明者 大友 明

神奈川県大和市中央林間1-18-11 萬谷方

(74) 代理人 弁理士 清水 守

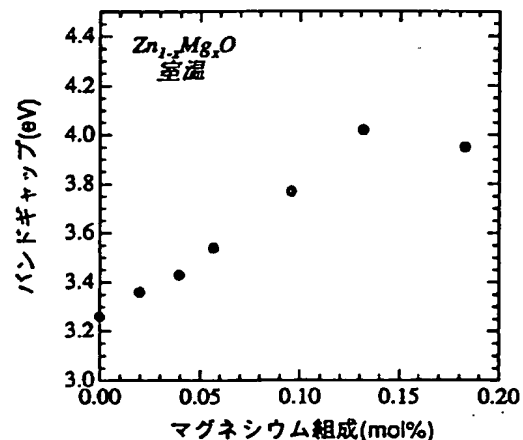
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 II族-酸化物を含む光半導体素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜技術を用いて、バンド端近傍の発光が可能なII族-酸化物を含む光半導体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 II族-酸化物を含む光半導体素子において、マグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜を有するようにした。マグネシウムを添加することにより、酸化亜鉛のバンドギャップは広がる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 II族-酸化物を含む光半導体素子において、マグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜を有することを特徴とするII族-酸化物を含む光半導体素子。

【請求項2】 請求項1記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記亜鉛酸化物薄膜に固溶しているマグネシウム組成が4mol%~10mol%の領域であることを特徴とするII族-酸化物を含む光半導体素子。

【請求項3】 請求項1記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記マグネシウム固溶により、亜鉛酸化物薄膜のバンドが変調する作用を利用することを特徴とするII族-酸化物を含む光半導体素子。

【請求項4】 請求項1記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記亜鉛酸化物薄膜を利用したダイオードから発生した紫外光または青色光を励起光とし、蛍光層を発生せしめカラー表示が可能なII族-酸化物を含む光半導体素子。

【請求項5】 請求項1記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、蛍光層となる亜鉛酸化物薄膜をキャリア閉じ込め及びクラッド層となるマグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜で挟み込んだダブルヘテロ構造を有する半導体素子。

【請求項6】 II族-酸化物を含む光半導体素子の製造方法において、マグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜をレーザー分子線エビタキシャル法により形成することを特徴とするII族-酸化物を含む光半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、II族-酸化物を含む光半導体素子及びその製造方法に係り、特に、マグネシウムを添加している酸化亜鉛を含む光半導体素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、青色・紫外領域の発光素子として実用化されつつある材料としては、主にIII族-窒化物、II族-セレン化物・硫化物、II族-酸化物の化合物半導体がある。

【A】III族-窒化物は、(Al-Ga-In)N混晶系であり、代表的なものとしてAlGaIn、InGaIn系がある。

【0003】これは、欠陥密度が非常に多いにもかかわらず発光する。基板としては、サファイア、MOCVD(有機金属化学的気相成長法)が用いられる。発光波長364~450nmの青色発光ダイオード(InGaIn/AlGaIn系)はすでに実用化されている。発光波長408nmの青色レーザーダイオード(n-AlGaIn/n-GaN/InGaIn-MQW/p-AlGaIn/p-GaN)の室温連続発振が報告されている。

【0004】【B】II族-セレン化物・硫化物は、(Zn-Cd-Mg)(Se-S)混晶系であり、代表的なものとしてZnSeS、ZnMgSSe系がある。GaAsの基板との格子整合がよく、成長も低温で行える。成膜法はMOCVD、MBE(分子線エビタキシャル)である。

【C】II族-酸化物は、ZnOがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

【A】III族-窒化物は、上記したような特徴をもっているが、反面、以下のような問題点を有している。

(1) 作製に高温(~1200℃)を要する。

(2) サファイア基板と劈開性が相違し、共振器端面の形成が困難である。

【0006】(3) 格子整合する適当な基板がない。

(4) 活性層がIn添加GaNの場合は発光波長がまだ長い。つまり、ZnOのレーザー波長と比べると記録密度で75%となる。

(5) レーザー発振閾値が大きい。量子井戸構造および光閉じ込め層(クラッド層)を採用している(Al-Ga-In)N混晶系のレーザー発振閾値と、いかなる量子閉じ込め構造も用いていない酸化亜鉛単膜の閾値とが同程度である。

【0007】【B】【II族-セレン化物・硫黄物】は、上記したような特徴をもっているが、反面、以下のような問題点を有している。薄膜技術は確実に進歩しているが、まだレーザーダイオードの発光寿命が短い(~1000時間)。非常に長い研究期間(1980年~)を考えると実用化には時間を要すると思われる。

【0008】【C】II族-酸化物としての酸化亜鉛は、室温におけるバンドギャップが、3.37eVのII-VI族半導体であり、かかる酸化亜鉛の発光に関する研究は数多くあるが、室温においては結晶性の悪さからギャップ内発光が大きく、紫外光発光効率が悪いといった問題があった。また、酸化亜鉛のバンド幅を制御するという観点からは、酸化亜鉛混晶の作製は今まで存在しなかった。

【0009】本発明は、上記問題点を除去し、薄膜技術を用いて、室温において励起子による発光が可能なII族-酸化物混晶系による光半導体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

【1】II族-酸化物を含む光半導体素子において、マグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜を有するようにしたものである。

【2】上記【1】記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記亜鉛酸化物薄膜に固溶しているマグネシウム組成が4mol%~10mol%の領域である。

【0011】(3) 上記(1)記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記マグネシウム固溶により、亜鉛酸化物薄膜のバンドが変調する作用を利用するようにしたものである。

【4】上記(1)記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、前記亜鉛酸化物薄膜を利用したダイオードから発生した紫外光または青色光を励起光とし、蛍光層を発光せしめカラー表示を行うようにしたものである。

【0012】(5) 上記(1)記載のII族-酸化物を含む光半導体素子において、発光層となる亜鉛酸化物薄膜をキャリア閉じ込め及びクラッド層となるマグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜で挟み込んだダブルヘテロ構造を有するようにしたものである。

【6】II族-酸化物を含む光半導体素子の製造方法において、マグネシウムを固溶させた亜鉛酸化物薄膜をレーザー分子線エピタキシャル法により形成するようにしたものである。

【0013】本発明によれば、上記したように構成したので、

(A) レーザー分子線エピタキシャル法により、高結晶性薄膜の作製が可能になり、室温においても励起子の再結合過程による発光が可能になった。また、酸化亜鉛ナノクリスタル構造を有する薄膜において、レーザー発振は、励起子-励起子散乱過程により起こり、その発振閾値は非常に小さい。

【0014】レーザー共振器が薄膜中の自然成長面で形成されているため、劈開やエッチングによる共振器作製プロセスを必要としない。更に、マグネシウムを添加することで、酸化亜鉛のバンドギャップは広がる。マグネシウムを添加した酸化亜鉛薄膜を発光層に用いることによって、より発光波長が短くなる可能性がある。

【0015】(B) 室温でもガラス基板上に結晶を作製することができる。

(C) 酸化亜鉛の励起子の結合エネルギーは、60 meVとGaN(24 meV)やZnSe(22 meV)に比べて非常に大きく、室温でも励起子が安定に存在する。また、励起子発光によるレーザー発振が室温においても可能となる。酸化亜鉛を発光層とする場合に発光の効率を上げるためには、

(一) ごく薄い発光層を発光層よりもバンド幅の大きい材料で挟み込むこと。

【0016】(二) 発光した光が素子の外部に効率良く取り出されるために、光の閉じ込め層で発光層を挟むこと。

(三) マグネシウム固溶させた理由は、上記の効果を期待している。そのためには、面内の格子定数が酸化亜鉛とマッチし、バンド幅が酸化亜鉛よりも大きい材料が必要である。また、そのためには、酸化亜鉛の混晶作製が効果的である。

【0017】ZnOの三元混晶を作製するためには、Z

nサイトに2価のカチオンを置換させる方法と、Oサイトに2価のアニオンを置換させる方法が考えられる。本発明の酸化亜鉛を含む光半導体素子は、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜の作製を行った。MgOは岩塩型構造(格子定数0.4213 nm)であるが、非常に大きいバンドギャップ(7.9 eV)を有する。4配位イオン半径は、 $Zn^{2+}=0.060$ nm、 $Mg^{2+}=0.057$ nmと近い。ため、ZnO薄膜中のZnサイトに、Mgが置換してバンドギャップが広がることが期待される。

【0018】なお、ZnOに対するMgOの熱力学的固溶限界は、図6に示すように、1200℃で4 mol %である。光学的性質については不明である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明のII族-酸化物を含む光半導体素子の薄膜の作製は、レーザー分子線エピタキシャル法を用いて行った。レーザーは、KrFエキシマレーザー(波長:248 nm、パルス数:10 Hz)を用い、レーザーパワーを0.9 J/cm²とした。原料ターゲットとしてマグネシウムを0~18 mol %含む酸化亜鉛焼結体を用いて、サファイア(0001)基板上に酸素分圧 5×10^{-5} Torr、成膜温度600℃において成膜した。X線マイクロアナライザーを用いて薄膜中のマグネシウム組成を決定した。X線回折法を用いて異相の有無による固溶・非固溶の判断、及び格子定数の決定をした。室温において可視・紫外透過スペクトル測定を行い、光学的バンドギャップを決定した。

【0020】また、4.2 KにおいてHe-Cdレーザー励起によるフォトルミネッセンス測定を行った。X線マイクロアナライザーによる分析結果より、薄膜中のマグネシウム組成は、原料ターゲットと一致していることが分かった。マグネシウム組成10 mol %まではX線回折ピークに異相は見られず、13 mol %の時初めて異相のピークが観察された。熱力学的固溶限を超えて酸化亜鉛にマグネシウムが固溶したことについては、以下のように説明することができる。

【0021】レーザー分子線エピタキシャル法は、固体物質を真空中で高エネルギーのプラズマ状態に励起し、基板に凝結、堆積する成膜手法である。励起された原料固体の成分は、基板で瞬時に凝結され、物質が基板の温度で熱力学平衡状態に落ちつくまでに結晶を形成する。そのため、熱力学的には許されない組成、構造を持つ薄膜を作製することができる。すなわち、準安定状態の薄膜結晶を作製することができる。

【0022】本発明において、成膜方法としてレーザー分子線エピタキシャル法を用いていたことがマグネシウムの固溶限を上げた理由である。図1に酸化亜鉛(004)、及び酸化亜鉛(101)ピーク位置より求めたマグネシウム組成に対するa及びc軸長の変化を示す。マ

グネシウム組成の増加とともにc軸長は減少し、a軸長は増加した。薄膜の結晶性は、マグネシウム組成10mol%までは純粋な酸化亜鉛薄膜と同等であったが、マグネシウム組成13及び18mol%では、異相の析出及び結晶性の劣化が見られた。これはマグネシウム組成が13mol%以上の時、薄膜結晶が、図6に示した酸化マグネシウム固溶体と酸化亜鉛固溶体の共晶領域に存在するというを示している。

【0023】図2にマグネシウム組成に対する $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜の室温紫外・可視透過スペクトルを示す。この図から明らかなように、マグネシウム組成の増加とともに、吸収端が短波長側にシフトしており、マグネシウム組成13mol%で飽和している。図3は本発明の実施例を示すマグネシウム組成に対する酸化亜鉛薄膜の室温における光学的バンドギャップの変化を示す図である。

【0024】この図に示すように、吸収係数より求めたバンドギャップは、純粋な酸化亜鉛薄膜の3.25eVに対し、最大で4.02eVまで増加している。異相の析出のない領域、すなわちマグネシウム組成が0~10mol%の時、バンド幅は最大で3.8eVまで増加した。図4にマグネシウム組成が0, 2, 4, 6mol%の時の4.2Kにおけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。

【0025】この図から明らかなように、マグネシウム組成の増加に伴い発光線が短波長側にシフトしている。マグネシウムを入れたことによって新しい発光線が存在しないこと、及び深い準位においての発光が見られないことは、マグネシウムが均一かつ安定に亜鉛サイトに置換していることを示唆している。実際に得られた薄膜がダブルヘテロ構造の作製に有効であることを確かめるために、マグネシウムを10mol%固溶させた酸化亜鉛薄膜で酸化亜鉛を挟み込んだ積層構造を作製した。中間層である酸化亜鉛薄膜の膜厚は70nmとし、上下のマグネシウム固溶膜の膜厚はそれぞれ140nmとした。

【0026】図5に酸化亜鉛(004)のX線回折ピークを示す。このピークは、この図において点線で示すように、酸化亜鉛層の $K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$ 線及びマグネシウム固溶層の $K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$ 線の4本から構成されており、酸化亜鉛層とマグネシウム固溶層のピークがきれいに分離されていることがわかる。酸化亜鉛層からは、明瞭な励起子発光も観測された。

【0027】以上の結果から、得られたマグネシウム固溶酸化亜鉛薄膜は、酸化亜鉛薄膜と相互にエピタキシャル成長が可能であり、キャリア閉じ込め構造の作製に有効であるといえる。上記したように、MgOを0~18mol%含むZnO焼結体をターゲットとしてサファイア(0001)基板上に、パルスレーザー堆積法で $Zn_{1-x}Mg_xO$ の薄膜の作製を行った。成膜温度600℃においてターゲット組成10mol%まではMgOがZ

nOに固溶していることが分かり、1200℃における熱力学的固溶限界域の4mol%を大きく上回ることが分かった。

【0028】この原因は作製プロセスが非平衡であるということが大きな原因であると思われる。MgOを固溶させることにより、c軸長の減少およびa軸長の増加が観察され、室温におけるバンドギャップは、最大で4.02eVまで上昇した。これらの結果、及びPLスペクトルにおいて、Mgドーピングによる新しい発光線の出現がないことにより、マグネシウム組成が4~10mol%でもMgのZnサイトへの置換が綺麗に行われていると思われる。

【0029】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0030】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

(A) レーザー分子線エビタキシャル法により、高結晶性薄膜の作製が可能になり、室温においても励起子発光が可能になった。

【0031】また、酸化亜鉛ナノクリスタル構造を有する薄膜において、レーザー発振は、励起子-励起子散乱過程により起こり、その発振閾値は非常に小さい。更に、マグネシウムを添加することで、酸化亜鉛のバンドギャップは広がる。マグネシウムを添加した酸化亜鉛薄膜を発光層に用いることによって、より発光波長が短くなる可能性がある。

【0032】(B) 室温でもガラス基板上に結晶を作製することができる。

(C) 酸化亜鉛の励起子の結合エネルギーは、60meVとGaN(24meV)やZnSe(22meV)に比べて非常に大きく、室温でも励起子が安定に存在する。

(D) マグネシウムを固溶させた薄膜は、酸化亜鉛と相互にエビタキシャル成長が可能であり、この薄膜を用いて酸化亜鉛のキャリア閉じ込め層を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示すマグネシウム組成に対する酸化亜鉛薄膜のa及びc軸長変化を示す図である。

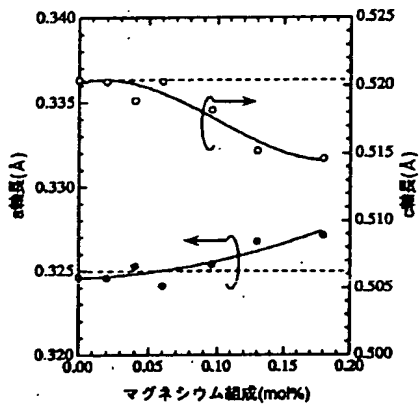
【図2】本発明の実施例を示す室温における $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜の透過スペクトルを示す図である。

【図3】本発明の実施例を示すマグネシウム組成に対する酸化亜鉛薄膜の室温における光学的バンドギャップの変化を示す図である。

【図4】本発明の実施例を示すマグネシウム組成0, 2, 4, 6mol%の酸化亜鉛薄膜の4.2Kにおけるフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。

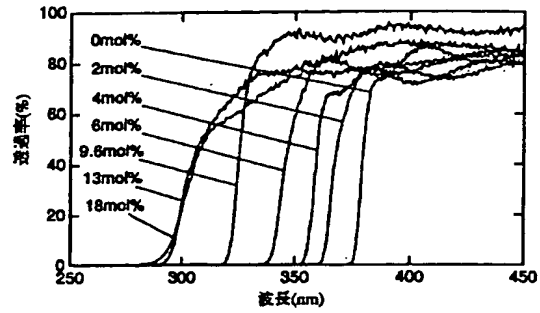
【図5】 マグネシウム固溶酸化亜鉛・酸化亜鉛積層膜のX線回折パターンを示す図である。

【図1】

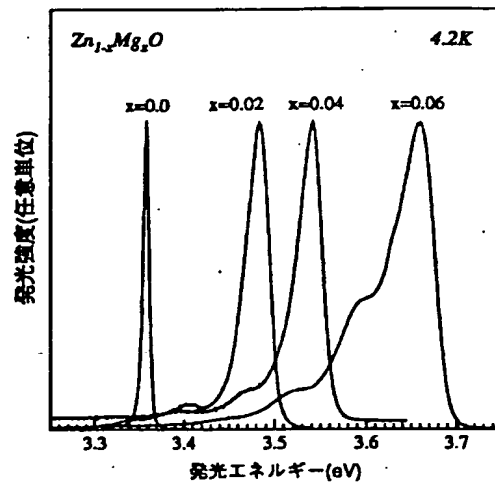


【図6】 $\text{MgO}-\text{ZnO}$ 系の相図である。

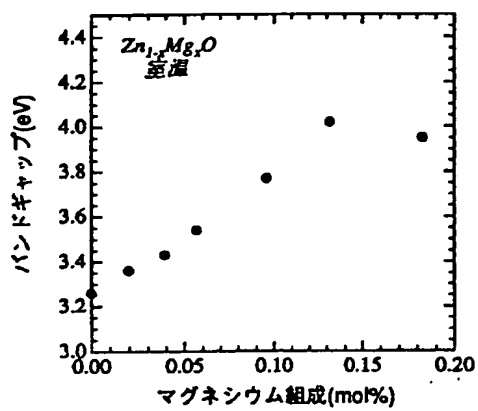
【図2】



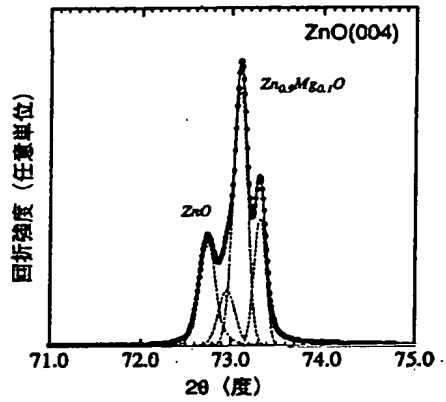
【図4】



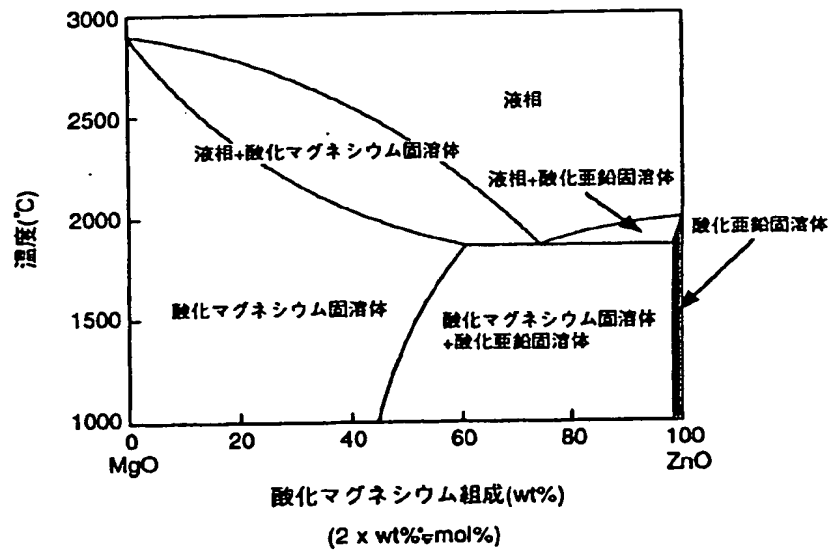
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 瀬川 勇三郎
東京都新宿区西落合 2-13-17

(72)発明者 安田 隆
宮城県仙台市青葉区中山 6-9-21